

“状態から状態”の化学を研究する為の 図形処理解析法

田 中 昇*・伊 達 蕙**

Graphical Analysis to Research “State-to-State” Chemistry

Noboru TANAKA and Kaoru DATE

Abstract

A graphical method is introduced to investigate the effect of reagent energy on exchange reaction rate. A potential energy surface is constructed by using the semi-empirical method. Internal molecule wave functions and a transition matrix are evaluated graphically, where the DWBA method and a reaction path operator play important roles to simplify the calculation.

1. はじめに

この10年間に反応分子の特定の内部（振動，回転，並進）エネルギー状態から，生成分子の特定の内部エネルギー状態に至る反応の速度や選択性の研究が急速に進んだ。実験面における研究は分子線を中心としたものである。理論面においては，ab-initio法による反応ポテンシャルエネルギーの計算と，軌道計算による動力学的扱いが中心である。

大型計算機を駆使して，ますます精度の高い計算値が非経験的に得られるようになった。しかし，計算が複雑であればあるほど，“反応分子の性質や励起がどのように反応性と結びついていくのか？”，を直接探るのは難しい。本論文では，この疑問を直接探る方法，図形処理解析法について報告する。

本論では反応速度がT-MATRIXで表されることを示し，反応ポテンシャルエネルギーを半経験的に計算する方法を述べる。ついでT-MATRIXを計算する為の歪曲波近似について述べ，最後に計算値を図形化し解析していく方

法，図形処理解析法について述べる。

2. 反応断面積¹⁾

AB, CD分子の交換反応は，



のように表わす。反応系AB, CD分子の，あるエネルギー状態から，生成系AC, CD分子の，あるエネルギー状態への反応を表わす場合には，次の(2)式を用い，反応速度は反応断面積で表わす。

$$\begin{aligned} |i, N, \mathbf{k}_i\rangle &\rightarrow |i^+, N, \mathbf{k}_i\rangle \rightarrow |f, M, \mathbf{k}_f\rangle \\ &|f^-, M, \mathbf{k}_f\rangle \\ \text{(反応系)} & \quad \quad \quad \text{(衝突状態)} \quad \quad \quad \text{(生成系)} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで， i, f は反応系，生成系に与えられたチャンネル名， N, M は内部のエネルギー状態を表わす量子数である。 $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f$ は，反応分子間の並進運動の波動ベクトルである。衝突状態は，次のリップマン・シュビンガーの積分方程式を解くことにより与えられる。

$$\begin{aligned} |i^+, N, \mathbf{k}_i\rangle &= |i, N, \mathbf{k}_i\rangle \\ &+ G_{0,1}(E^+) V_i |i^+, N, \mathbf{k}_i\rangle \end{aligned}$$

昭和60年10月31日受理

* 一般教育部助教授

** 一般教育部教授